

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 18 May 2000 (18.05.00)	
International application No. PCT/EP99/06849	Applicant's or agent's file reference HR202-WO
International filing date (day/month/year) 16 September 1999 (16.09.99)	Priority date (day/month/year) 18 September 1998 (18.09.98)
Applicant MOTHEs, Helmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

17 March 2000 (17.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer <p style="text-align: center;">Juan Cruz</p> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (US .TO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts HR202-WO	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 06849	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/09/1998
Anmelder HAARMANN & REIMER GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (US. TO)

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe haben eine Umhüllung aus modifizierter Cellulose, wobei die Cellulose bei Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung zeigt. Die Aromen und/oder Riechstoffe eignen sich zur Herstellung von Lebensmitteln und Waschmitteln.

THIS PAGE BLANK (US 710)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23L1/22 A23F3/40 A23L1/40 A23L1/39 A23L2/56
 A23G3/00 A21D13/08 C11D3/50 C11B9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23L A23F A23G A21D C11D C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 170 752 A (WARNER LAMBERT CO) 12. Februar 1986 (1986-02-12)	1-3, 5-10, 12, 17
A	Seite 4, Zeile 29 - Zeile 37 Seite 7, Zeile 18 - Zeile 37; Ansprüche ---	4
X	EP 0 067 595 A (WARNER LAMBERT CO) 22. Dezember 1982 (1982-12-22) Zusammenfassung; Beispiel I; Tabelle I Seite 7, Zeile 5 - Zeile 26; Beispiel I; Tabelle I ---	1, 5-10, 12, 17
X	EP 0 272 220 A (WARNER LAMBERT CO) 22. Juni 1988 (1988-06-22) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	1-6, 9, 10, 12, 17
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

THIS PAGE BLANK (US.70)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 11084 A (REDDING BRUCE K JR ;BUTCHER BRIAN (US); GARRISON WALTER S (US); SC) 9. Juli 1992 (1992-07-09) in der Anmeldung erwähnt	1,2,5,6, 9,10,12, 19
A	Zusammenfassung; Beispiel 1; Tabelle 4 ---	3,4
X	WO 97 13416 A (PORZIO MICHAEL A ;MADSEN MICHAEL G (US)) 17. April 1997 (1997-04-17)	1,5,6,9, 10,12
A	Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	2-4
P,X	WO 98 49910 A (INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK) 12. November 1998 (1998-11-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 10 - Zeile 20 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 16 Seite 7, Zeile 3 - Zeile 5; Anspruch 1; Beispiele 1,9 ---	1,5-12
P,X	EP 0 937 496 A (UNILEVER) 25. August 1999 (1999-08-25) Seite 2, Zeile 12 - Zeile 19; Ansprüche 1,15 ---	1,6,9-12
X	WO 98 27151 A (WARNER LAMBERT CO) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Ansprüche 1,3,19; Beispiel 1 ---	1,5,6, 10,12
A	EP 0 453 397 A (WARNER LAMBERT CO) 23. Oktober 1991 (1991-10-23) Ansprüche ---	1-10,12, 17
A	WO 97 16078 A (GIVAUDAN ROURE INT) 9. Mai 1997 (1997-05-09) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1,5,6 ---	1,6-8, 10,12, 13,17
A	US 4 464 271 A (LINDAUER JEROME I ET AL) 7. August 1984 (1984-08-07) Beispiel IX ---	1-6,9, 12,18
A	O'CARROLL, P: "ENCAPSULATION" WORLD OF INGREDIENTS,1996, Seiten 36-37, XP000869959 ARNHEM, NL das ganze Dokument ---	1,10, 12-16,19
T	HENDERSON A: "CELLULOSE ETHERS - THE ROLE OF THERMAL GELATION" GUMS AND STABILISERS SYMPOSIUM,XX,XX, Seite 265-275 XP000602971 das ganze Dokument -----	1

THIS PAGE BLANK (US:TO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

CT/EP 99/06849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0170752	A	12-02-1986	US 4568560 A CA 1255162 A DE 3485183 A ZA 8409446 A	04-02-1986 06-06-1989 21-11-1991 31-07-1985
EP 0067595	A	22-12-1982	US 4384004 A AT 25566 T CA 1164732 A JP 57202268 A	17-05-1983 15-03-1987 03-04-1984 11-12-1982
EP 0272220	A	22-06-1988	US 4824681 A AU 599437 B AU 8138987 A JP 63167747 A PT 86414 A,B ZA 8709003 A	25-04-1989 19-07-1990 23-06-1988 11-07-1988 01-01-1988 13-06-1988
WO 9211084	A	09-07-1992	AU 1241192 A CN 1066765 A MX 9102619 A	22-07-1992 09-12-1992 01-06-1992
WO 9713416	A	17-04-1997	AU 7261296 A	30-04-1997
WO 9849910	A	12-11-1998	NL 1005948 C NL 1007696 C AU 7351198 A	09-11-1998 03-11-1998 27-11-1998
EP 0937496	A	25-08-1999	NONE	
WO 9827151	A	25-06-1998	FR 2757173 A AU 5371498 A EP 0946637 A	19-06-1998 15-07-1998 06-10-1999
EP 0453397	A	23-10-1991	US 5004595 A AU 7401191 A CA 2039247 A,C CN 1055285 A DE 69106764 D DE 69106764 T DK 453397 T ES 2067195 T GR 3015813 T JP 4222558 A MX 166660 B NO 911260 A PH 27497 A PT 97155 A	02-04-1991 03-10-1991 01-10-1991 16-10-1991 02-03-1995 18-05-1995 06-06-1995 16-03-1995 31-07-1995 12-08-1992 26-01-1993 01-10-1991 23-07-1993 29-11-1991
WO 9716078	A	09-05-1997	EP 0859554 A	26-08-1998
US 4464271	A	07-08-1984	US 4428869 A US 4446032 A	31-01-1984 01-05-1984

THIS PAGE BLANK (US:FO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts HR 202-WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06849	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 16/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 18/09/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A23L1/22		
Anmelder HAARMANN & REIMER GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.12.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Zimmer, B Tel. Nr. +49 89 2399 8600 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

THIS PAGE BLANK (US.70)

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	4, 11, 13-16, 18
	Nein: Ansprüche	1-3, 5-10, 12, 17, 19
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-19
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (US TO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

- D1: EP-A-0 170 752 (WARNER LAMBERT CO) 12. Februar 1986 (1986-02-12)
- D2: EP-A-0 067 595 (WARNER LAMBERT CO) 22. Dezember 1982 (1982-12-22)
- D3: EP-A-0 272 220 (WARNER LAMBERT CO) 22. Juni 1988 (1988-06-22)
- D4: WO 92 11084 A (REDDING BRUCE K JR ;BUTCHER BRIAN (US); GARRISON WALTER S (US); SC) 9. Juli 1992 (1992-07-09) in der Anmeldung erwähnt
- D5: WO 97 13416 A (PORZIO MICHAEL A ;MADSEN MICHAEL G (US)) 17. April 1997 (1997-04-17)
- D6: HENDERSON A: 'CELLULOSE ETHERS - THE ROLE OF THERMAL GELATION' GUMS AND STABILISERS SYMPOSIUM, 1988, Seite 265-275 XP000602971

Der Gegenstand der Ansprüche 1-3, 5-10, 12, 17 und 19 der vorliegenden Anmeldung ist nicht neu und erfüllt somit nicht die Erfordernisse von Art. 33(2) PCT.

Dokument D4 beschreibt eingekapseltes Aspartam, das mit Ethylcellulose umhüllt ist und zur Bereitung von Kuchen- und Plätzchenteig Verwendung findet (Bsp. 1, besonders S. 12, Z. 16-18).

Ein Pulver bestehend aus mit Hydroxypropylmethylcellulose verkapseltem Orangenöl und Maltodextrin ist in D5 beschrieben (S. 26/27; Bsp. 1).

Außerdem sind in D1-D3 verkapselte Aromen und Riechstoffe offenbart, die mit modifizierter Cellulose umhüllt sind oder diese enthalten (D1: S. 11, Bsp. I; D2: S. 14, Tabelle I, Proben 3,4 und Seite 16-18, Tabelle II, Proben 2-4, 6, 8, 9 und 11; D3: S.8, Bsp. 1).

THIS PAGE BLANK (US. TO)

Erfinderische Tätigkeit kann nicht geprüft werden, solange die Anforderungen an Neuheit nicht erfüllt sind. Angesichts der als Stand der Technik zitierten Dokumente scheint das Problem der vorliegenden Anmeldung jedoch die Bereitstellung von Aromen und Riechstoffen zu sein, deren Freisetzungsrates in der Abkühlphase gezielt zeit- und temperaturabhängig steuerbar ist (S. 3, Z. 26-30).

Der beanspruchte Gegenstand, nämlich die Verkapselung mit modifizierter Cellulose, stellt dabei in Anbetracht des Stands der Technik, insbesondere von D6 (S. 265, Einleitung), eine offensichtliche Lösung des Problems dar.

Obwohl der Gegenstand der Ansprüche 4, 13-16 und 18 neu zu sein scheint, ist er nicht erfinderisch; ebensowenig ist die Tatsache, daß die Lebensmittel bei oder nach Zugabe der eingekapselten Aromen auf Temperaturen über den Flockpunkt der modifizierten Cellulose erhitzt werden (Anspruch 11) erfinderisch (Art. 33(3) PCT).

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D3, D5 und D6 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.
2. Die auf den Seiten 9-11 der Beschreibung verwendete Maßeinheit (cP) ist nicht zusätzlich in dem in Regel 10.1 a) PCT vorgeschriebenen System angegeben.
3. Anspruch 7 sowie die Beschreibung weist mehrfach einen Schreibfehler auf ("wässgen"); ebenso befindet sich auf Seite 6, Z. 7 ein Syntaxfehler.

THIS PAGE BLANK (US:TO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10m
09/787/80
Translation
17x1

Applicant's or agent's file reference HR202-WO		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/06849	International filing date (day/month/year) 16 September 1999 (16.09.99)	Priority date (day/month/year) 18 September 1998 (18.09.98)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A23L 1/22, A23F 3/40, A23L 1/40, 1/39, 2/56, A23G 3/00, A21D 13/08, C11D 3/50, C11B 9/00			
Applicant HAARMANN & REIMER GMBH			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
JUL 11 2001
TO 170

Date of submission of the demand 17 March 2000 (17.03.00)	Date of completion of this report 28 December 2000 (28.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (US. TO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/06849

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-15, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-19, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
☐ the claims, Nos. _____
☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (US. TO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/06849

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	4, 11, 13-16, 18	YES
	Claims	1-3, 5-10, 12, 17, 19	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

- D1: EP-A-0 170 752 (WARNER LAMBERT CO), 12 February 1986 (1986-02-12)
- D2: EP-A-0 067 595 (WARNER LAMBERT CO), 22 December 1982 (1982-12-22)
- D3: EP-A-0 272 220 (WARNER LAMBERT CO), 22 June 1988 (1988-06-22)
- D4: WO-A-92/11084 (REDDING BRUCE K JR: BUTCHER BRIAN (US); GARRISON WALTER S (US); SC), 9 July 1992 (1992-07-09), cited in the application
- D5: WO-A-97/13416 (PORZIO MICHAEL A; MADSEN MICHAEL G (US)), 17 April 1997 (1997-04-17)
- D6: HENDERSON A: 'CELLULOSE ETHERS - THE ROLE OF THERMAL GELATION' GUMS AND STABILISER SYMPOSIUM, 1988, pages 265-275, XP000602971.

The subject matter of Claims 1-3, 5-10, 12, 17 and 19 of the present application is not novel and therefore does not satisfy the requirements of PCT Article 33(2).

Document D4 describes encapsulated aspartame coated in ethyl cellulose and used in the production of cake and

THIS PAGE BLANK (US.70)

biscuit dough (Example 1, especially page 12, lines 16-18).

A powder consisting of orange oil encapsulated in hydroxypropylmethylcellulose and maltodextrin is described in D5 (page 26/27; Example 1).

In addition, D1-D3 disclose encapsulated flavours and fragrances which are coated in modified cellulose or contain same (D1: page 11, Example 1; D2: page 14, Table I, samples 3, 4 and pages 16-18, Table II, samples 2-4, 6, 8, 9 and 11; D3: page 8, Example 1).

No examination can be carried out for inventive step if the requirements for novelty are not met. In light of the cited prior art documents the present application appears to address the problem of providing flavours and fragrances whose rate of release can be controlled during the cooling phase in a specifically time- and temperature-dependent manner (page 3, lines 26-30).

In light of the prior art, notably D6 (page 265, introduction), the claimed subject matter, that is encapsulation with modified cellulose, therefore constitutes an obvious solution to the problem.

Although the subject matter of Claims 4, 13-16 and 18 appears to be novel it is not inventive. The fact that the foodstuffs are heated during or after admixture of the encapsulated flavours to temperatures above the flocculation point of the modified cellulose (Claim 11) is likewise not inventive (PCT Article 33(3)).

THIS PAGE BLANK (US. TO)

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1-D3, D5 and D6 or indicate the relevant prior art disclosed therein.
2. The unit of measurement (cP) used on pages 9-11 of the description is not given in addition to the system defined by PCT Rule 10.1(a).
3. [German text only]
A typing error ("wässgen") was repeatedly made in Claim 7 and the description; a grammar mistake was noted on page 6, line 7.

THIS PAGE BLANK (US.70)

M.H

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A23L 1/22, A23F 3/40, A23L 1/40, 1/39, 2/56, A23G 3/00, A21D 13/08, C11D 3/50, C11B 9/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/16643 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: ✓ PCT/EP99/06849 (22) Internationales Anmeldedatum: ✓ 16. September 1999 (16.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 919.3 18. September 1998 (18.09.98) DE 199 42 581.7 7. September 1999 (07.09.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HAARMANN & REIMER GMBH [DE/DE]; D-37601 Holzmin-den (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ✓ MOTHES, Helmut [DE/DE]; Hitdorfer Kirchweg 30, D-51371 Leverkusen (DE); SCHLEIFENBAUM, Birgit [DE/DE]; Weintalstrasse 26, D-37671 Hörter (DE); HINDERER, Jürgen [DE/DE]; Am Benthal 54, D-51381 Leverkusen (DE). (74) Anwalt: MANN, Volker; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: ENCAPSULATED ODIFEROUS SUBSTANCES AND/OR AROMAS WITH SPECIAL RELEASING CHARACTERISTICS		
(54) Bezeichnung: EINGEKAPSELTE RIECHSTOFFE UND/ODER AROMEN MIT SPEZIELLEM FREISETZUNGSVERHALTEN		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to encapsulated aromas and/or odiferous substances which are covered with modified cellulose, said cellulose presenting a reversible gel formation at increased temperatures. The aromas and/or odiferous substances are suitable for producing foods and detergents.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe haben eine Umhüllung aus modifizierter Cellulose, wobei die Cellulose bei Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung zeigt. Die Aromen und/oder Riechstoffe eignen sich zur Herstellung von Lebensmitteln und Waschmitteln.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

**Eingekapselte Riechstoffe und/oder Aromen mit speziellem
Freisetzungsverhalten**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Bei Aromen (Geschmacksstoffen) und Riechstoffen handelt es sich um komplexe flüssige Mischungen flüchtiger Komponenten. Bei der Herstellung und Zubereitung von aromatisierten Lebensmitteln und parfümierten Produkten besteht die Notwen-
10 digkeit zur Steuerung der Freisetzung von Aromen oder Riechstoffen, um Verluste zu vermeiden.

Besonders bei wasserhaltigen Lebensmitteln, die hoch erhitzt werden, ist der Schutz
15 des Aromas eine technologische Herausforderung. Hier kommt es zu deutlichen Aromaverlusten aufgrund der Flüchtigkeit der Aromakomponenten beim Erwärmen. Zudem können bei Aromenkompositionen durch die unterschiedlichen Verlustraten der einzelnen Komponenten Aroma-Profilverschiebungen auftreten. Der Übergang des Aromas in die Flüssigkeit während der Hochtemperaturphase in einem Lebens-
20 mittel-Verarbeitungsprozess muss daher vermieden werden. Hierzu bietet sich die Einkapselung des Aromas an. Diese Aromakapsel sollte sich dann idealerweise wäh- rend der Abkühlphase kontrolliert auflösen und damit auch das Aroma kontrolliert freisetzen.

- 25 Das Aufbringen von Überzügen auf Partikel zur Einstellung des Löslichkeits- bzw. Freisetzungsverhaltens und zum Schutz eingekapselter Substanzen ist bekannt. Jackson und Lee zählen in ihrem Review Artikel „Microencapsulation and the Food Industry“ (Lebensm.-Wiss.u.-Technol. 24, 289-297 (1991)) eine ganze Reihe von geeigneten Überzugsmaterialien auf, darunter Fette, Wachse, Hydrokolloide, wie z.B.
30 auch modifizierte Cellulosen, und Proteine.

In der WO 97/16078 wird ein Verfahren nur von Aroma- und Riechstoffen beschrieben, die von einer Schutzhaut umhüllt sein können. Als mögliche Umhüllung wird u.a. auch modifizierte Cellulose genannt. Die Granulate selbst sind inhomogen und enthalten ein Trägermaterial und ein in ein filmbildendens Agens eingeschlossenes Aroma. Ziel dieser Anmeldung ist die Herstellung eines möglichst staubfreien Granulats. Die so erhaltenen Teilchen weisen eine unregelmäßige Form und ein nicht steuerbares Abgabeverhalten der Inhaltsstoffe auf.

Eine Herabsetzung der Freisetzungsgeschwindigkeit von eingekapselten Aromen mit hydrophiler Matrix in wässrigen Systemen wird üblicherweise durch das Aufbringen von Überzügen aus hydrophoben Substanzen wie z.B. Fetten oder Wachsen sowie auch aus gelbildenden Proteinen oder Hydrokolloiden erreicht. Für klare wässrige Lebensmittel sind Fette oder Wachse jedoch nicht geeignet, da sich bei ihrer Verwendung optisch inakzeptable Abscheidungen im Lebensmittel bilden.

Hydrokolloidgele sind zwar hydrophil, d.h. sie sind in wässgen Systemen kolloidal löslich, die Hydratisierung und Löslichkeit des Gels steigt bei vielen dieser Systeme jedoch mit zunehmender Temperatur konstant an. Der Aromaschutz ist dann gerade bei hohen Temperaturen am geringsten.

Bestimmte modifizierte Cellulosen hingegen zeichnen sich durch eine in der Gruppe der Hydrokolloide einzigartige reversible Bildung eines festen Gels in Wasser bei erhöhten Temperaturen aus. Die Viskosität dieser Gele steigt bei hohen Temperaturen stark an (oberhalb des stoffspezifischen Flockpunktes, d.h. der Temperatur, ab der feste, hochviskose Gele gebildet werden) und nimmt dann beim Abkühlen wieder ab. Die Reversibilität der Gelbildung hebt die modifizierten Cellulosen auch deutlich gegenüber dem Verhalten von Proteingelen ab, die zwar auch bei hoher Temperatur gelieren können, deren Gele beim Abkühlen aber nicht wieder in Lösung gehen.

Dieses im Vergleich zu anderen Gelsystemen inverse Viskositäts- und Temperaturverhalten oberhalb des Flockpunktes und die Reversibilität der Gelbildung von be-

stimmten modifizierten Cellulosen wird im angelsächsischen Sprachgebrauch als „reversible thermal gelation“ bezeichnet. (Edible Films and Coatings: A Review, Food Technology, December 1986, 47 - 59)

- 5 Die Ausnutzung der reversiblen Thermogelierung von Methylcellulose oder Hydroxypropylcellulose bei der Verwendung als Schutzmatrix für temperaturempfindliche Substanzen ist an sich bekannt.

- 10 In der WO 92/11084 wird Methylcellulose in einer Kapselmatrix für den Süsstoff Aspartam verwendet, der in wasserhaltigen Medien bei hohen Temperaturen instabil ist. Damit kann die Stabilität des Süßstoffs in Backwaren gesteigert werden.

- 15 In der WO 98/49910 wird die Verkapselung von Nahrungsmitteln und anderen Materialien beschrieben, wobei diese Materialien als erstes mit einem hydrophoben Film und dann mit einer Schicht umhüllt werden, die ein von der Temperatur abhängiges reversibles Lösungsverhalten aufweist. Diese Schicht kann aus Cellulose-Derivaten oder anderen Polymeren bestehen. Der innere hydrophobe Film besteht beispielsweise aus Fetten, Paraffin oder Wasser. Es ist auch möglich, dass um die polymere Schicht mit reversiblen Lösungsverhalten noch eine äußere hydrophobe Schicht
20 gelegt wird. Das verkapselte Material kann unterschiedlich groß sein und aus dem Nahrungsmittel selbst oder in Tablettenform vorliegen. Die innere Schicht kann auch in dem verkapselten Material enthalten sein (Hybridsystem). Nachteilig an diesem System ist die hydrophobe Schicht, die sich im wässrigen System in unerwünschter Weise auf der Oberfläche abscheidet.

25

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, bei der Herstellung von aromatisierten, wasserhaltigen Lebensmitteln, die einen Erhitzungsprozess durchlaufen, die Aromafreisetzung effektiv zu regeln. Die Freisetzungsraten in der Abkühlphase sollte gezielt zeit- und temperaturabhängig steuerbar sein bis hin zur vollständigen Kaltwasserlöslichkeit. Ferner sollten die Freisetzungsraten für verschiedene Aromakomponenten
30 annähernd gleich sein, um eine unerwünschte Verschiebung des Geschmacksprofils

zu verhindern. Durch Verzögerung der Freisetzung bei hohen Temperaturen sollten Aromaverluste verringert werden.

5 Es wurden eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus hydrophilen festen Partikeln bestehen, in denen die Aromen und/oder Riechstoffe eingeschlossen sind, und die mit modifizierter Cellulose umhüllt sind oder sie enthalten, wobei diese bei Temperaturerhöhung eine reversible Gelbildung aufweist.

10 Der erfindungsgemäße Nutzung bestimmter modifizierter Cellulosen zum Schutz und zur invers temperatur-/ zeitgesteuerten Freisetzung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen in heißen wässgen Systemen war überraschend.

15 Die Cellulose für die erfindungsgemäß eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe bildet einen Film, der gerade bei hohen Temperaturen in wässgen Medien eine hohe Viskosität hat und eine Diffusionssperre für Aromastoffe darstellt. Bei allmählicher anschließender Abkühlung weist die Cellulose-Gelschicht erhöhte Quellbarkeit, kontrollierbare Viskositätsabnahme bis zur vollständigen rückstandsfreien Löslichkeit auf. Das Aroma kann dadurch zeit-/temperaturabhängig und linear freigesetzt werden.
20 Die Funktionsweise des Überzugs (Verzögerungsrate) kann den jeweiligen Anwendungsanforderungen optimal angepasst werden.

Die modifizierte Cellulose bildet eine Umhüllung der Aroma- und/oder Riechstoffpartikel. Die Diffusion der Aroma- bzw. Riechstoffe durch die Hüllschicht und damit
25 deren Freisetzung kann über die Wahl der Cellulose mit dem spezifischen Flockpunkt sowie über die Dicke der Hüllschicht gesteuert werden.

Die erfindungsgemäßen verkapselten Aromen und/oder Riechstoffe können 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, modifizierte Cellulose enthalten. Die jeweilige Cellulosemenge bestimmt die
30 Schichtdicke und steuert die Freisetzungsraten für die Aromen und/oder Riechstoffe,

wobei die Freisetzung um so langsamer stattfindet, je höher der Celluloseanteil ist.

Unter modifizierten Cellulosen für die erfindungsgemäßen verkapselten Aroma- und/oder Riechstoffe werden modifizierte Cellulosen verstanden, die thermoreversible Gele bilden können. Besonders bevorzugt sind hier Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Ethylcellulose oder Gemische hiervon.

Nicht mit allen Substanzen, die unter dem Begriff „modifizierte Cellulosen“ zusammengefasst werden, können thermoreversible Gele gebildet werden. Gele anderer als der erfindungsgemäßen "modifizierten Cellulosen" wie z.B. die Carboxymethylcellulose verhalten sich nicht in der gewünschten Weise.

Hydrophile Aroma- und/oder Riechstoffpartikel setzen sich aus einer Aroma- und/oder einer Riechstoffmischung und einem an sich bekannten hydrophilen Träger (beispielsweise Gummi-Arabicum oder Dextrine, wie Maltodextrin) zusammen.

Es ist auch möglich, weitere Substanzen, wie z.B. Vitamine, Mikroorganismen, Genusssäuren oder Farbstoffe, zuzusetzen.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, dass keine weiteren Schichten zum Schutz des Kerns erforderlich sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen, bei welchem die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel mit einem Überzug versehen werden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug eine modifizierte Cellulose enthält, bei welcher unter Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung eintritt.

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erhält man eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe der oben beschriebenen Art mit den dort genannten Vor-

teilen. Diese verkapselten Aromen und/oder Riechstoffe können nach ihrer Fertigstellung 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% modifizierte Cellulose enthalten. Als modifizierte Cellulose seien insbesondere Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Ethylcellulose oder Gemische genannt.

Vorzugsweise werden die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel, als als Kern dienen durch Wirbelschichtsprühgranulation hergestellt. Die Herstellung dieser Kerne ist an sich bekannt.

Die Partikel haben einen Durchmesser von 10 bis 5000µm bevorzugt 200 bis 2000µm.

Die EP 070 719 beschreibt die Herstellung von Aroma- und/oder Riechstoffpartikeln in einer diskontinuierlich betriebenen Wirbelschicht. Dabei wird eine wässrige Emulsion aus den zu granulierenden Aromen und/oder Riechstoffen und geeigneten Trägerstoffen in ein Wirbelbett gesprüht, welches aus mit Luft aufgewirbelten Partikeln besteht. Die Partikel wirken dann als Keime für die Bildung der Granulatkörper.

In EP 0 163 836 wird eine Apparatur zur Herstellung von Granulaten durch kontinuierlich betriebene Wirbelschicht beschrieben. Die Granulaterzeugung und das selektive Austragen bei Erreichen der gewünschten Korngröße erfolgt simultan und kontinuierlich.

In der WO 97/16078 wird die Herstellung von Aroma- und/oder Riechstoffpartikeln in einem diskontinuierlich betriebenen Fließbettrotorgranulator beschrieben. Durch eine rotierende Bodenplatte erzeugt der Rotorgranulator eine Verwirbelung des in ihm enthaltenen Fließbettes, so dass weniger Luft zu dessen Verwirbelung benötigt wird.

30

Erfindungsgemäß wird die kontinuierliche Herstellungsweise der Partikel in einer Apparatur nach EP 0 163 836 bevorzugt.

5 Nach dem Schritt der Wirbelschichtsprühgranulation wird durch Aufsprühen einer Lösung, die Wasser und eine modifizierte Cellulose enthält, ein Überzugsfilm mit gleichmäßiger definierter Schichtdicke auf die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel mit den darin eingekapselten Aromen bzw Riechstoffen aufgetragen. Dazu werden an sich bekannte Apparaturen, vorzugsweise Wirbelschichtapparaturen (Top-Spray-Coater, Bottom-Spray-Coater, Wurster-Coater), benutzt.

10 Als Lösungsmittel für die Sprühlösung können beispielsweise Wasser oder Wasser/Ethanolgemische dienen. Die genannten modifizierten Cellulosen werden in einer Konzentration zwischen 0 % und 25 %, bevorzugt zwischen 1 % und 15 %, in der Sprühlösung angesetzt. Vorzugsweise werden für das Aufbringen von Überzügen modifizierte Cellulosen mit einem Veretherungsgrad gewählt, die der Sprühlösung
15 nur eine geringe Viskosität geben.

Die geeigneten Zuluft-Temperaturen beim Coaten in der Wirbelschicht sind zwischen 50°C und 140°C. Die geeigneten Abluft-Temperaturen beim Coaten in der
20 Wirbelschicht sind zwischen 30°C und 100°C.

Die Schichtdicke beträgt 1 bis 200 µm, vorzugsweise 2 bis 100µm, insbesondere bevorzugt 5 bis 50 µm.

25 Die Schichtdicke wird eingestellt durch die Menge an aufgesprühter Coatinglösung.

Der Sprühlösung können anwendungsbezogen auch andere Substanzen bzw. Substanzgemische wie z.B. andere Hydrokolloide, Fette, Wachse, Zucker oder auch Weichmacher wie z.B. Polyethylenglykol oder auch übliche Zusatzstoffe, wie z.B.
30 Lebensmittelfarbstoffe, zugegeben werden.

In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Umhüllung der Aroma- und/oder Riechstoffpartikel nicht durch eine einheitliche Hülle, sondern durch Durchdringen der Partikel mit der modifizierten Cellulose.

5

Als eingekapselte Substanzen kommen alle Aromen- und/oder Riechstoff-mischungen, die in der Industrie Anwendung finden, sowie auch einzelne Aroma- und/oder Riechstoffkomponenten in Frage.

10

Zur Erfindung gehört ferner ein Verfahren zur Anreicherung von Lebensmitteln mit Aromen oder zur Herstellung von parfümierten Bedarfsgegenständen, wie beispielsweise Waschmittel. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass den Lebensmitteln oder den Bedarfsgegenständen die oben beschriebenen eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe zugegeben werden.

15

Beispielsweise seien genannt: Aufgussbeuteltee, Instantsoßenpulver, Fertigsoße, pasteurisierte Getränke, Kaubonbons, Waffeln, Waschmittel.

20

Vorzugsweise werden die Lebensmittel bei oder nach der Zugabe der erfindungsgemäßen verkapselten Aroma- und/oder Riechstoffe auf eine Temperatur über dem Flockpunkt der modifizierten Cellulose erhitzt und dann abgekühlt.

25

Durch das besondere Freisetungsverhalten der erfindungsgemäßen Aromen können neue Qualitäten der Lebensmittel erzielt werden. So ist beispielsweise eine Erhitzung möglich, ohne dass ein zu starker Aromenverlust eintritt. Beim Abkühlen der Lebensmittel tritt umgekehrt die erwünschte und definierte Freisetzung der Aromen ein, die in ihrem Zeitverlauf durch die Art der Verkapselung gesteuert werden kann.

30

Da die verschiedenen Einzelaromakomponenten mit der gleichen Rate freigesetzt werden, und ihr Mengenverhältnis zueinander daher konstant bleibt, treten auch keine unerwünschten Verschiebungen des Aromaprofils ein.

Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen mit zugehörigen Figuren näher erläutert.

5

Figur 1 zeigt die Aromenfreisetzung eingekapselter Aromen mit und ohne Überzug aus modifizierter Cellulose.

Figur 2 zeigt die Freisetzung verschiedener Aromakomponenten.

10

Beispiel 1

Herstellung von Kapseln mit einer Freisetzungsrate von 50% pro Minute bei Temperaturen über 60°C

15

Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % niedrig viskoser Methylcellulose (Viskosität einer 2 %igen wässrigen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

20

In einer Wirbelschichtapparatur des in EP 0 163 836 dargestellten Typs (mit den folgenden Merkmalen: Durchmesser Anströmboden: 225 mm, Sprühdüse: Zweistoffdüse, Sichtender Austrag: Zick-Zack-Sichter, Filter: internes Schlauchfilter) wurden Partikel, die ein eingekapseltes Modellaromengemisch (bestehend aus Ethylbutyrat : Limonen : Phenylethylalkohol, 1:1:1) enthalten, mit Methylcellulose überzogen.

25

Durch Anheben der Sichtgasmenge auf 20 kg/h bei 30°C wird kein Material ausgetragen, d.h. das Coaten findet im Batchbetrieb statt. Dazu werden als Bettvorlage 480 g Aromapartikel vorgelegt. Die Methylcellulose-Lösung wird bei einer Temperatur von 22°C in den Wirbelschichtgranulator gesprüht. Die Temperatur des Zerstäubungsgases beträgt 30°C. Zur Fluidisierung des Bettinhaltes wird Stickstoff in einer

30

Menge von 120 kg/h eingeblasen. Die Eintrittstemperatur des Fluidisiergases beträgt 140°C. Die Temperatur des Abgases beträgt 81°C. Man erhält ein frei fließendes

Granulat. Die Feststoffpartikel sind rund. Die dünne, sehr gleichmäßige Methylcellulose-Beschichtung beträgt 5 Gew.% bezogen auf das Granulatgewicht.

Beispiel 2

5

Herstellung von Kapseln mit einer Freisetzungsrate von 10% pro Minute bei Temperaturen über 60°C

10

Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % einer niedrig viskosen Methylcellulose (Viskosität einer 2% igen wässigen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

15

Das Aufbringen eines Überzuges von Methylcellulose auf Aromapartikel, die ein eingekapseltes Modellaromengemisch (bestehend aus Ethylbutyrat : Limonen : Phenylethylalkohol, 1:1:1) enthalten, erfolgt wie in Beispiel 1 es wird jedoch doppelt so viel Umhüllung aufgetragen. Dazu muss entsprechend länger beschichtet werden.

20

Die Methylcellulose-Beschichtung beträgt 10 Gew.% bezogen auf das Granulatgewicht.

25

Die Funktionsweise des Überzugsmaterials wird durch die Diagramme in den Figuren 1 und 2 erläutert. Figur 1 zeigt die Verzögerung der Aromenfreisetzung beim Aufbrühen mit heißem (kochendem) Wasser durch Überzug aus Methylcellulose (Herstellung der eingekapselten Aromen gemäß Beispiele 1 und 2).

30

Die Zeitachse auf der Abszisse erstreckt sich von 0 bis 600 Sekunden. Auf der linken Ordinate ist der Prozentsatz des freigesetzten Aromas (von 0 bis 100 %) aufgetragen, auf der rechten Ordinate kann die jeweilige Prozesstemperatur (von 0°C bis 100°C) über die dazugehörige abfallende Linie abgelesen werden.

Herkömmliche Aromapartikel ohne Umhüllung (durchgezogene, steil ansteigende Linie) zeigen eine schnelle Freisetzung der Aromen. Bereits nach einer Minute ist fast das gesamte Aroma freigesetzt.

- 5 Dagegen geben die erfindungsgemäßen eingekapselten Aromen ihren Inhalt bedeutend langsamer frei. Die Freisetzungsrates lässt sich dabei durch den Gehalt an Methylcellulose steuern. Sie ist bei einem Gehalt von 10 % Methylcellulose (gepunktete Kurve) wesentlich geringer als bei einem Gehalt von 5 % Methylcellulose (gestrichelte Kurve).

10

Figur 2 zeigt für denselben Prozess die Freisetzungskurven für zwei verschiedene Aromenkomponenten (gepunktete und durchgezogene Linien). Diese verlaufen annähernd deckungsgleich. D.h., dass die Komponenten mit der gleichen Rate freigesetzt werden, so dass eine unerwünschte Verschiebung des Geschmacksprofils nicht

15

Beispiel 3

Herstellung von Kapseln mit Erdbeeraroma

20

Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % einer niedrig viskosen Methylcellulose (Viskosität einer 2% igen wässigen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

25

Das Aufbringen eines Überzuges von Methylcellulose auf Aromapartikel, die ein eingekapseltes Erdbeeraroma enthalten, erfolgt in einer Wirbelschichtapparatur vom Typ GPCG 3 der Firma Glatt mit den folgenden Merkmalen :

Durchmesser Anströmboden : 150 mm,

Sprühdüse : Zweistoffdüse,

30

Filter : internes Schlauchfilter,

Eintrittstemperatur des Fluidisiergases : 100°C,

Ablufttemperatur : 60°C,
Zerstäubergastemperatur : 22°C,
Fluidisiergasmenge : 50 kg/h.

- 5 Die Methylcellulose-Beschichtung beträgt 10 Gew.% bezogen auf das Granulat-gewicht.

4. Anwendungsbeispiele

10

4.1. Tee in Aufgussbeuteln

- 15 Zu Tee in Beuteln werden Aromapartikel mit darin eingekapseltem Erdbeeraroma, die mit Methylcellulose-Überzug versehen sind, sowie Aromapartikel ohne Methylcellulose-Überzug, die das gleiche Erdbeeraroma enthalten, zugegeben.

Vorteile :

Nach Aufguss der aromatisierten Teebeutel erhält man

- 20 - sowohl einen starken sofortigen Aromaimpact, der geruchlich (orthonasal) und geschmacklich (retronasal) wahrgenommen wird,
- als auch eine gleichbleibende, von der Brühzeit unabhängige Aromatisierung (Intensität, Aromaprofil) des Getränks über eine Brühzeit von mehreren Minuten.

25

- 30 Die Verluste, die beim Aufgießen mit kochendem Wasser durch den Übergang der aus den ungecoateten Aromapartikel freigesetzten Aromastoffe in den Wasserdampf auftreten, werden sukzessive bei fortschreitendem Abkühlen des Tees durch all-mähliche und lineare Freisetzung des Aromas aus den gecoateten Aroma- oder Riechstoffpartikeln ausgeglichen.

4.2. Instant-Soße

Ein Instant-Soßenpulver wird mit Weißwein-Aromagranulaten, die mit Methylcellulose überzogen sind, aromatisiert. Bei der Zubereitung wird die Soße mit Wasser im Topf mindestens 5 Minuten auf über Kochtemperatur erhitzt.

Vorteile :

Der Verlust flüchtiger Aromakomponenten während des Erhitzens wird reduziert. Volle Aromawirkung beim Verzehr.

10

4.3. Fertigsoße

Eine Nudelsoße wird mit Tomaten-Aromapartikeln, die mit Methylcellulose überzogen sind, aromatisiert. Zu Konservierungszwecken wird die Soße für 10 Minuten auf 80°C bis 100°C erhitzt und anschließend in der verschlossenen Verpackung abgekühlt.

15

Vorteile :

Der Verlust flüchtiger Aromakomponenten während des Erhitzens wird reduziert. Die vollständige Aromafreisetzung erfolgt erst beim Abkühlen der Soße im geschlossenen Gefäß.

20

4.4. Pasteurisiertes Getränk

Während dem Hitzebehandlungsschritt im Herstellungsprozess eines Erfrischungsgetränkes zur Haltbarmachung wird ein Granulat mit eingekapseltem Ethylbutyrat zudosiert, das mit einem Film aus Methylcellulose überzogen ist.

25

Vorteile :

Verbesserung des Aromaprofils durch Schutz des flüchtigen Ethylbutyrats beim Erhitzungsschritt und anschließende vollständige Freisetzung des Ethylbutyrats beim

30

Abkühlprozess im geschlossenen Gefäß. Der Überzug hinterlässt keinen Rückstand im Endgetränk.

4.5. Kaubonbon

5

Ein rot gefärbtes Aromagranulat mit darin eingekapseltem Himbeer-Aroma und Methylcellulose-Überzug wird vor dem Formen zu 1 % in die heiße (120°C) Kaubonbonmasse, die Saccharose, Wasser, Glucosesirup, Fett, Fondant, Gelatine, Zitronensäure und einen Emulgator enthält, dosiert, anschließend abgekühlt und belüftet.

10

Vorteile :

- Die Granulate lösen sich während des Herstellungsprozesses nicht auf, so dass ein optischer Effekt durch die auffälligen Granulate im Endprodukt realisiert werden kann.

15

- Es treten geringe Aromaverluste beim Verarbeitungsprozess auf

20

Das Aroma ist an wenigen Stellen lokalisiert in der Matrix vorhanden und migriert nicht. Dadurch wird ein besonderer sensorischer Effekt erreicht (Hot Spots). Die umgebende Kaubonbonmasse kann mit einem anderen flüssigen Aroma aromatisiert werden, womit ein sensorischer Doppeleffekt erzielt werden kann.

4.6. Waschmittel

25

Ein Granulat, das eine eingekapselte Riechstoffkombination (Maiglöckchen-Note) enthält, und das mit einem Überzug aus modifizierter Cellulose versehen ist, wird zur Parfümierung von Waschpulver eingesetzt.

Vorteil:

30

Die Parfümdosierung im Waschmittel kann reduziert werden. Der Verlust der Parfümierung beim Wäschewaschen durch Ausschwemmen mit dem Waschwasser wird

minimiert, da die Aromapartikel an der Wäschefaser haften. Das eingekapselte Parfüm wird insbesondere bei hohen Waschttemperaturen geschützt.

4.7 Eiswaffel

5

Ein gelb gefärbtes Aromagranulat mit darin eingekapseltem Citronen-Aroma und 5 %igem Methylcellulose-Überzug wird mit einer Dosierung von 2 Gew.% in eine Teigmasse zur Fertigung von Eiswaffeln gegeben. Diese Teigmasse besteht aus Wasser (45 %), Weizenmehl (35 %), Saccharose (15 %), Erdnussöl, Lecithin, Salz. Der
10 Teig mit den Aromagranulaten wird anschließend auf einem 250°C heißen Waffeleisen dünn ausgegossen und 1,5 Minuten lang ausgebacken. Danach werden die Waffeln zu Hörnchen aufgerollt.

Vorteile gegenüber ungecoatetem Aromagranulat:

15 Die Aromagranulate bleiben während des Backprozesses erhalten und es treten nur geringe Verluste des eingekapselten flüchtigen Citronenaromas auf. Das Aroma wird erst beim Verzehr mechanisch durch Kauen freigesetzt.

20 Durch die Lokalisierung des Aromas an einzelnen Stellen in der Waffel kann ein besonderer sensorischer Effekt erzielt werden.

Durch den Erhalt der auffällig gefärbten Granulate kann ein optischer Effekt erreicht werden.

Patentansprüche

1. Eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass
5 sie aus hydrophilen festen Partikeln bestehen, in denen die Aromen und/oder
Riechstoffe eingeschlossen sind, und die mit modifizierter Cellulose umhüllt
sind oder sie enthalten, wobei diese bei Temperaturerhöhung eine reversible
Gelbildung aufweist.
2. Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
10 sie 1 bis 50 Gew.-% modifizierte Cellulose enthalten.
3. Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, dass sie 2 bis 20 Gew. % modifizierte Cellulose enthalten.
- 15 4. Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, dass sie 5 bis 10 Gew. % modifizierte Cellulose enthalten.
- 20 5. Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass sie als modifizierte Cellulose Methylcellulose,
Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellu-
lose, Ethylcellulose oder Gemische hiervon enthalten.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen,
bei welchem Aroma- oder Riechstoffpartikel mit einem Überzug versehen
oder versetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass modifizierte Cellulose
verwendet wird, bei welcher unter Temperaturerhöhung reversibel eine Gel-
bildung einsetzt.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aroma-
und/oder Riechstoffpartikel durch Wirbelschichtsprühgranulation einer

wässigen Emulsion aus Aroma und/oder Riechstoffen und hydrophilen Trägern hergestellt werden.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Aroma und/oder Riechstoffpartikel in einer Wirbelschicht-apparatur erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aroma und/oder Riechstoffpartikel mit modifizierter Cellulose versetzt werden.
- 10 10. Verfahren zur Anreicherung von Lebensmitteln mit Aromen und/oder Riechstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass den Lebensmitteln eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zugegeben werden.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel bei oder nach Zugabe der eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe auf Temperaturen über dem Flockpunkt der modifizierten Cellulose erhitzt werden.
- 20 12. Verwendung der eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Lebensmitteln oder Bedarfsgegenständen.
- 25 13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Teeaufgussbeuteln.
14. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Instantsoßenpulvern.
15. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Fertigsoßen.

16. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von pasteurisierten Getränken.
17. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Kaubonbons.
- 5 18. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Waschmitteln.
19. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Waffeln.

Fig. 1 Verzögerung der Aromafreisetzung beim Aufbrühen mit heißem Wasser durch Überzug aus Methylcellulose (Herstellung siehe Beispiel 1 und 2)

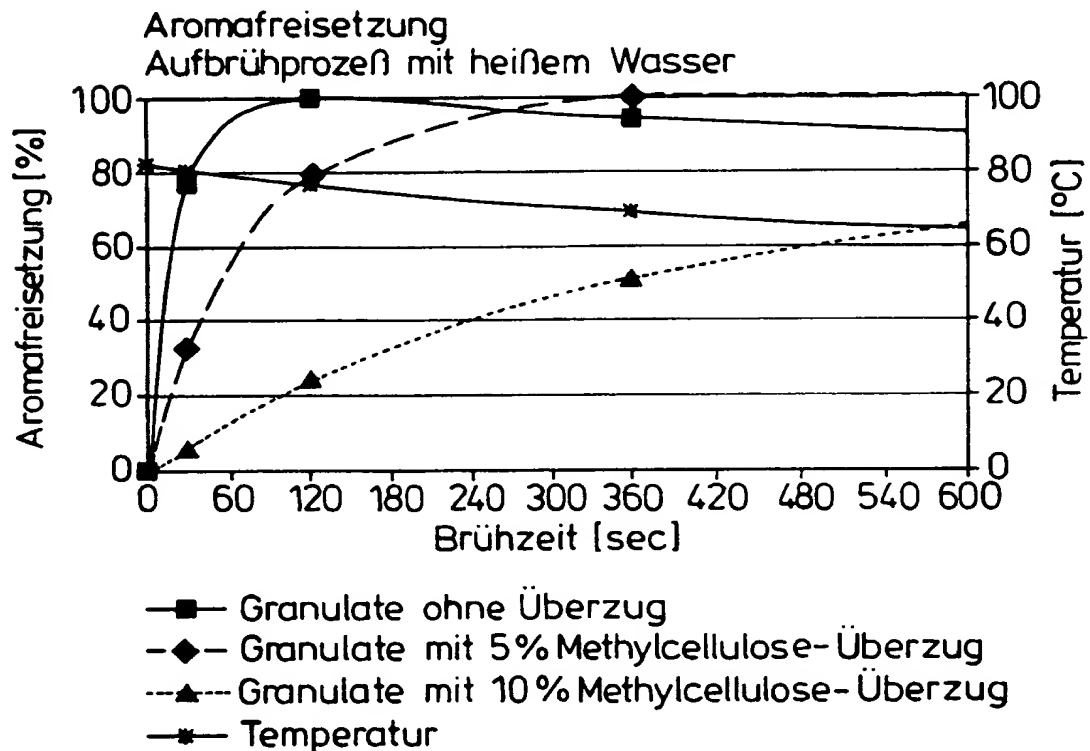
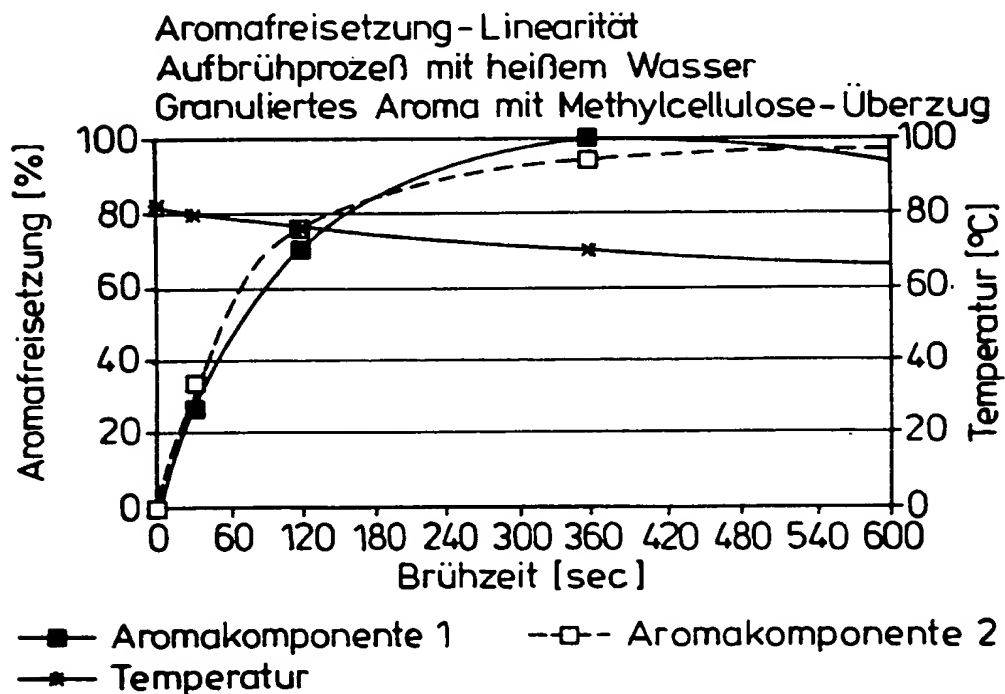


Fig. 2 Linearität der Aromafreisetzung in heißem Wasser; Aromaprofilerhalt



THIS PAGE BLANK (US 70)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.

PCT/EP 99/06849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L1/22 A23F3/40 A23L1/40 A23L1/39 A23L2/56
 A23G3/00 A21D13/08 C11D3/50 C11B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L A23F A23G A21D C11D C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 170 752 A (WARNER LAMBERT CO) 12 February 1986 (1986-02-12)	1-3, 5-10, 12, 17
A	page 4, line 29 - line 37 page 7, line 18 - line 37; claims	4
X	EP 0 067 595 A (WARNER LAMBERT CO) 22 December 1982 (1982-12-22) abstract; example I; table I page 7, line 5 - line 26; example I; table I	1, 5-10, 12, 17
X	EP 0 272 220 A (WARNER LAMBERT CO) 22 June 1988 (1988-06-22) abstract; example 1	1-6, 9, 10, 12, 17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06849

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 11084 A (REDDING BRUCE K JR ;BUTCHER BRIAN (US); GARRISON WALTER S (US); SC) 9 July 1992 (1992-07-09) cited in the application	1,2,5,6, 9,10,12, 19
A	abstract; example 1; table 4	3,4
X	WO 97 13416 A (PORZIO MICHAEL A ;MADSEN MICHAEL G (US)) 17 April 1997 (1997-04-17)	1,5,6,9, 10,12
A	abstract; example 1	2-4
P,X	WO 98 49910 A (INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application page 5, line 10 - line 20 page 6, line 10 - line 16 page 7, line 3 - line 5; claim 1; examples 1,9	1,5-12
P,X	EP 0 937 496 A (UNILEVER) 25 August 1999 (1999-08-25) page 2, line 12 - line 19; claims 1,15	1,6,9-12
X	WO 98 27151 A (WARNER LAMBERT CO) 25 June 1998 (1998-06-25) claims 1,3,19; example 1	1,5,6, 10,12
A	EP 0 453 397 A (WARNER LAMBERT CO) 23 October 1991 (1991-10-23) claims	1-10,12, 17
A	WO 97 16078 A (GIVAUDAN ROURE INT) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application claim 1; examples 1,5,6	1,6-8, 10,12, 13,17
A	US 4 464 271 A (LINDAUER JEROME I ET AL) 7 August 1984 (1984-08-07) example IX	1-6,9, 12,18
A	O'CARROLL, P: "ENCAPSULATION" WORLD OF INGREDIENTS,1996, pages 36-37, XP000869959 ARNHEM, NL the whole document	1,10, 12-16,19
T	HENDERSON A: "CELLULOSE ETHERS - THE ROLE OF THERMAL GELATION" GUMS AND STABILISERS SYMPOSIUM,XX,XX, page 265-275 XP000602971 the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0170752	A	12-02-1986	US 4568560 A CA 1255162 A DE 3485183 A ZA 8409446 A	04-02-1986 06-06-1989 21-11-1991 31-07-1985
EP 0067595	A	22-12-1982	US 4384004 A AT 25566 T CA 1164732 A JP 57202268 A	17-05-1983 15-03-1987 03-04-1984 11-12-1982
EP 0272220	A	22-06-1988	US 4824681 A AU 599437 B AU 8138987 A JP 63167747 A PT 86414 A,B ZA 8709003 A	25-04-1989 19-07-1990 23-06-1988 11-07-1988 01-01-1988 13-06-1988
WO 9211084	A	09-07-1992	AU 1241192 A CN 1066765 A MX 9102619 A	22-07-1992 09-12-1992 01-06-1992
WO 9713416	A	17-04-1997	AU 7261296 A	30-04-1997
WO 9849910	A	12-11-1998	NL 1005948 C NL 1007696 C AU 7351198 A	09-11-1998 03-11-1998 27-11-1998
EP 0937496	A	25-08-1999	NONE	
WO 9827151	A	25-06-1998	FR 2757173 A AU 5371498 A EP 0946637 A	19-06-1998 15-07-1998 06-10-1999
EP 0453397	A	23-10-1991	US 5004595 A AU 7401191 A CA 2039247 A,C CN 1055285 A DE 69106764 D DE 69106764 T DK 453397 T ES 2067195 T GR 3015813 T JP 4222558 A MX 166660 B NO 911260 A PH 27497 A PT 97155 A	02-04-1991 03-10-1991 01-10-1991 16-10-1991 02-03-1995 18-05-1995 06-06-1995 16-03-1995 31-07-1995 12-08-1992 26-01-1993 01-10-1991 23-07-1993 29-11-1991
WO 9716078	A	09-05-1997	EP 0859554 A	26-08-1998
US 4464271	A	07-08-1984	US 4428869 A US 4446032 A	31-01-1984 01-05-1984

THI... (TO)

THIS PAGE BLANK (US:TO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A23L 1/22, A23F 3/40, A23L 1/40, 1/39, 2/56, A23G 3/00, A21D 13/08, C11D 3/50, C11B 9/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/16643 not. sk (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06849 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1999 (16.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 919.3 18. September 1998 (18.09.98) DE 199 42 581.7 7. September 1999 (07.09.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HAAR- MANN & REIMER GMBH [DE/DE]; D-37601 Holzmin- den (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MOTHES, Helmut [DE/DE]; Hitdorfer Kirchweg 30, D-51371 Leverkusen (DE). SCHLEIFENBAUM, Birgit [DE/DE]; Weintalstrasse 26, D-37671 Hörter (DE). HINDERER, Jürgen [DE/DE]; Am Benthäl 54, D-51381 Leverkusen (DE). (74) Anwalt: MANN, Volker; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: ENCAPSULATED ODIFEROUS SUBSTANCES AND/OR AROMAS WITH SPECIAL RELEASING CHARACTERISTICS (54) Bezeichnung: EINGEKAPSELTE RIECHSTOFFE UND/ODER AROMEN MIT SPEZIELLEM FREISETZUNGSVERHALTEN (57) Abstract <p>The invention relates to encapsulated aromas and/or odiferous substances which are covered with modified cellulose, said cellulose presenting a reversible gel formation at increased temperatures. The aromas and/or odiferous substances are suitable for producing foods and detergents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe haben eine Umhüllung aus modifizierter Cellulose, wobei die Cellulose bei Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung zeigt. Die Aromen und/oder Riechstoffe eignen sich zur Herstellung von Lebensmitteln und Waschmitteln.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Eingekapselte Riechstoffe und/oder Aromen mit speziellem
Freisetzungsverhalten**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Bei Aromen (Geschmacksstoffen) und Riechstoffen handelt es sich um komplexe flüssige Mischungen flüchtiger Komponenten. Bei der Herstellung und Zubereitung
10 von aromatisierten Lebensmitteln und parfümierten Produkten besteht die Notwendigkeit zur Steuerung der Freisetzung von Aromen oder Riechstoffen, um Verluste zu vermeiden.

Besonders bei wasserhaltigen Lebensmitteln, die hoch erhitzt werden, ist der Schutz
15 des Aromas eine technologische Herausforderung. Hier kommt es zu deutlichen Aromaverlusten aufgrund der Flüchtigkeit der Aromakomponenten beim Erwärmen. Zudem können bei Aromenkompositionen durch die unterschiedlichen Verlustraten der einzelnen Komponenten Aroma-Profilverschiebungen auftreten. Der Übergang
20 des Aromas in die Flüssigkeit während der Hochtemperaturphase in einem Lebensmittel-Verarbeitungsprozess muss daher vermieden werden. Hierzu bietet sich die Einkapselung des Aromas an. Diese Aromakapsel sollte sich dann idealerweise während der Abkühlphase kontrolliert auflösen und damit auch das Aroma kontrolliert freisetzen.

25 Das Aufbringen von Überzügen auf Partikel zur Einstellung des Löslichkeits- bzw. Freisetzungsverhaltens und zum Schutz eingekapselter Substanzen ist bekannt. Jackson und Lee zählen in ihrem Review Artikel „Microencapsulation and the Food Industry“ (Lebensm.-Wiss.u.-Technol. 24, 289-297 (1991)) eine ganze Reihe von geeigneten Überzugsmaterialien auf, darunter Fette, Wachse, Hydrokolloide, wie z.B.
30 auch modifizierte Cellulosen, und Proteine.

In der WO 97/16078 wird ein Verfahren nur von Aroma- und Riechstoffen beschrieben, die von einer Schutzhaut umhüllt sein können. Als mögliche Umhüllung wird u.a. auch modifizierte Cellulose genannt. Die Granulate selbst sind inhomogen und enthalten ein Trägermaterial und ein in ein filmbildendes Agens eingeschlossenes Aroma. Ziel dieser Anmeldung ist die Herstellung eines möglichst staubfreien Granulats. Die so erhaltenen Teilchen weisen eine unregelmäßige Form und ein nicht steuerbares Abgabeverhalten der Inhaltsstoffe auf.

Eine Herabsetzung der Freisetzungsgeschwindigkeit von eingekapselten Aromen mit hydrophiler Matrix in wässrigen Systemen wird üblicherweise durch das Aufbringen von Überzügen aus hydrophoben Substanzen wie z.B. Fetten oder Wachsen sowie auch aus gelbildenden Proteinen oder Hydrokolloiden erreicht. Für klare wässrige Lebensmittel sind Fette oder Wachse jedoch nicht geeignet, da sich bei ihrer Verwendung optisch inakzeptable Abscheidungen im Lebensmittel bilden.

Hydrokolloidgele sind zwar hydrophil, d.h. sie sind in wässrigen Systemen kolloidal löslich, die Hydratisierung und Löslichkeit des Gels steigt bei vielen dieser Systeme jedoch mit zunehmender Temperatur konstant an. Der Aromaschutz ist dann gerade bei hohen Temperaturen am geringsten.

Bestimmte modifizierte Cellulosen hingegen zeichnen sich durch eine in der Gruppe der Hydrokolloide einzigartige reversible Bildung eines festen Gels in Wasser bei erhöhten Temperaturen aus. Die Viskosität dieser Gele steigt bei hohen Temperaturen stark an (oberhalb des stoffspezifischen Flockpunktes, d.h. der Temperatur, ab der feste, hochviskose Gele gebildet werden) und nimmt dann beim Abkühlen wieder ab. Die Reversibilität der Gelbildung hebt die modifizierten Cellulosen auch deutlich gegenüber dem Verhalten von Proteingelen ab, die zwar auch bei hoher Temperatur gelieren können, deren Gele beim Abkühlen aber nicht wieder in Lösung gehen.

Dieses im Vergleich zu anderen Gelsystemen inverse Viskositäts- und Temperaturverhalten oberhalb des Flockpunktes und die Reversibilität der Gelbildung von be-

stimmten modifizierten Cellulosen wird im angelsächsischen Sprachgebrauch als „reversible thermal gelation“ bezeichnet. (Edible Films and Coatings: A Review, Food Technology, December 1986, 47 - 59)

- 5 Die Ausnutzung der reversiblen Thermogelierung von Methylcellulose oder Hydroxypropylcellulose bei der Verwendung als Schutzmatrix für temperaturempfindliche Substanzen ist an sich bekannt.

- 10 In der WO 92/11084 wird Methylcellulose in einer Kapselmatrix für den Süsstoff Aspartam verwendet, der in wasserhaltigen Medien bei hohen Temperaturen instabil ist. Damit kann die Stabilität des Süßstoffs in Backwaren gesteigert werden.

- 15 In der WO 98/49910 wird die Verkapselung von Nahrungsmitteln und anderen Materialien beschrieben, wobei diese Materialien als erstes mit einem hydrophoben Film und dann mit einer Schicht umhüllt werden, die ein von der Temperatur abhängiges reversibles Lösungsverhalten aufweist. Diese Schicht kann aus Cellulose-Derivaten oder anderen Polymeren bestehen. Der innere hydrophobe Film besteht beispielsweise aus Fetten, Paraffin oder Wasser. Es ist auch möglich, dass um die polymere Schicht mit reversiblen Lösungsverhalten noch eine äußere hydrophobe Schicht
20 gelegt wird. Das verkapselte Material kann unterschiedlich groß sein und aus dem Nahrungsmittel selbst oder in Tablettenform vorliegen. Die innere Schicht kann auch in dem verkapselten Material enthalten sein (Hybridsystem). Nachteilig an diesem System ist die hydrophobe Schicht, die sich im wässrigen System in unerwünschter Weise auf der Oberfläche abscheidet.

25

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, bei der Herstellung von aromatisierten, wasserhaltigen Lebensmitteln, die einen Erhitzungsprozess durchlaufen, die Aromafreisetzung effektiv zu regeln. Die Freisetzungsrates in der Abkühlphase sollte gezielt zeit- und temperaturabhängig steuerbar sein bis hin zur vollständigen Kaltwasserlöslichkeit. Ferner sollten die Freisetzungsrates für verschiedene Aromakomponenten
30 annähernd gleich sein, um eine unerwünschte Verschiebung des Geschmacksprofils

zu verhindern. Durch Verzögerung der Freisetzung bei hohen Temperaturen sollten Aromaverluste verringert werden.

5 Es wurden eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus hydrophilen festen Partikeln bestehen, in denen die Aromen und/oder Riechstoffe eingeschlossen sind, und die mit modifizierter Cellulose umhüllt sind oder sie enthalten, wobei diese bei Temperaturerhöhung eine reversible Gelbildung aufweist.

10 Der erfindungsgemäße Nutzung bestimmter modifizierter Cellulosen zum Schutz und zur invers temperatur-/ zeitgesteuerten Freisetzung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen in heißen wässgen Systemen war überraschend.

15 Die Cellulose für die erfindungsgemäß eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe bildet einen Film, der gerade bei hohen Temperaturen in wässgen Medien eine hohe Viskosität hat und eine Diffusionssperre für Aromastoffe darstellt. Bei allmählicher anschließender Abkühlung weist die Cellulose-Gelschicht erhöhte Quellbarkeit, kontrollierbare Viskositätsabnahme bis zur vollständigen rückstandsfreien Löslichkeit auf. Das Aroma kann dadurch zeit-/temperaturabhängig und linear freigesetzt werden.
20 Die Funktionsweise des Überzugs (Verzögerungsrate) kann den jeweiligen Anwendungsanforderungen optimal angepasst werden.

25 Die modifizierte Cellulose bildet eine Umhüllung der Aroma- und/oder Riechstoffpartikel. Die Diffusion der Aroma- bzw. Riechstoffe durch die Hüllschicht und damit deren Freisetzung kann über die Wahl der Cellulose mit dem spezifischen Flockpunkt sowie über die Dicke der Hüllschicht gesteuert werden.

30 Die erfindungsgemäßen verkapselten Aromen und/oder Riechstoffe können 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, modifizierte Cellulose enthalten. Die jeweilige Cellulosemenge bestimmt die Schichtdicke und steuert die Freisetzungsraten für die Aromen und/oder Riechstoffe,

wobei die Freisetzung um so langsamer stattfindet, je höher der Celluloseanteil ist.

Unter modifizierten Cellulosen für die erfindungsgemäßen verkapselten Aroma- und/oder Riechstoffe werden modifizierte Cellulosen verstanden, die thermoreversible Gele bilden können. Besonders bevorzugt sind hier Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Ethylcellulose oder Gemische hiervon.

Nicht mit allen Substanzen, die unter dem Begriff „modifizierte Cellulosen“ zusammengefasst werden, können thermoreversible Gele gebildet werden. Gele anderer als der erfindungsgemäßen "modifizierten Cellulosen" wie z.B. die Carboxymethylcellulose verhalten sich nicht in der gewünschten Weise.

Hydrophile Aroma- und/oder Riechstoffpartikel setzen sich aus einer Aroma- und/oder einer Riechstoffmischung und einem an sich bekannten hydrophilen Träger (beispielsweise Gummi-Arabicum oder Dextrine, wie Maltodextrin) zusammen.

Es ist auch möglich, weitere Substanzen, wie z.B. Vitamine, Mikroorganismen, Genusssäuren oder Farbstoffe, zuzusetzen.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, dass keine weiteren Schichten zum Schutz des Korns erforderlich sind.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen, bei welchem die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel mit einem Überzug versehen werden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Überzug eine modifizierte Cellulose enthält, bei welcher unter Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung eintritt.

Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erhält man eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe der oben beschriebenen Art mit den dort genannten Vor-

teilen. Diese verkapselten Aromen und/oder Riechstoffe können nach ihrer Fertigstellung 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% modifizierte Cellulose enthalten. Als modifizierte Cellulose seien insbesondere Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Ethylcellulose oder Gemische genannt.

Vorzugsweise werden die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel, als als Kern dienen durch Wirbelschichtsprühgranulation hergestellt. Die Herstellung dieser Kerne ist an sich bekannt.

10

Die Partikel haben einen Durchmesser von 10 bis 5000µm bevorzugt 200 bis 2000µm.

Die EP 070 719 beschreibt die Herstellung von Aroma- und/oder Riechstoffpartikeln in einer diskontinuierlich betriebenen Wirbelschicht. Dabei wird eine wässrige Emulsion aus den zu granulierenden Aromen und/oder Riechstoffen und geeigneten Trägerstoffen in ein Wirbelbett gesprüht, welches aus mit Luft aufgewirbelten Partikeln besteht. Die Partikel wirken dann als Keime für die Bildung der Granulatkörper.

In EP 0 163 836 wird eine Apparatur zur Herstellung von Granulaten durch kontinuierlich betriebene Wirbelschicht beschrieben. Die Granulaterzeugung und das selektive Austragen bei Erreichen der gewünschten Korngröße erfolgt simultan und kontinuierlich.

In der WO 97/16078 wird die Herstellung von Aroma- und/oder Riechstoffpartikeln in einem diskontinuierlich betriebenen Fließbettrotorgranulator beschrieben. Durch eine rotierende Bodenplatte erzeugt der Rotorgranulator eine Verwirbelung des in ihm enthaltenen Fließbettes, so dass weniger Luft zu dessen Verwirbelung benötigt wird.

30

Erfindungsgemäß wird die kontinuierliche Herstellungweise der Partikel in einer Apparatur nach EP 0 163 836 bevorzugt.

5 Nach dem Schritt der Wirbelschichtsprühgranulation wird durch Aufsprühen einer Lösung, die Wasser und eine modifizierte Cellulose enthält, ein Überzugsfilm mit gleichmäßiger definierter Schichtdicke auf die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel mit den darin eingekapselten Aromen bzw Riechstoffen aufgetragen. Dazu werden an sich bekannte Apparaturen, vorzugsweise Wirbelschichtapparaturen (Top-Spray-Coater, Bottom-Spray-Coater, Wurster-Coater), benutzt.

10 Als Lösungsmittel für die Sprühlösung können beispielsweise Wasser oder Wasser/Ethanolgemische dienen. Die genannten modifizierten Cellulosen werden in einer Konzentration zwischen 0 % und 25 %, bevorzugt zwischen 1 % und 15 %, in der Sprühlösung angesetzt. Vorzugsweise werden für das Aufbringen von Überzügen modifizierte Cellulosen mit einem Veretherungsgrad gewählt, die der Sprühlösung
15 nur eine geringe Viskosität geben.

Die geeigneten Zuluft-Temperaturen beim Coaten in der Wirbelschicht sind zwischen 50°C und 140°C. Die geeigneten Abluft-Temperaturen beim Coaten in der
20 Wirbelschicht sind zwischen 30°C und 100°C.

Die Schichtdicke beträgt 1 bis 200 µm, vorzugsweise 2 bis 100µm, insbesondere bevorzugt 5 bis 50 µm.

25 Die Schichtdicke wird eingestellt durch die Menge an aufgesprühter Coatinglösung.

Der Sprühlösung können anwendungsbezogen auch andere Substanzen bzw. Substanzgemische wie z.B. andere Hydrokolloide, Fette, Wachse, Zucker oder auch Weichmacher wie z.B. Polyethylenglykol oder auch übliche Zusatzstoffe, wie z.B.
30 Lebensmittelfarbstoffe, zugegeben werden.

In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Umhüllung der Aroma- und/oder Riechstoffpartikel nicht durch eine einheitliche Hülle, sondern durch Durchdringen der Partikel mit der modifizierten Cellulose.

5

Als eingekapselte Substanzen kommen alle Aromen- und/oder Riechstoffmischungen, die in der Industrie Anwendung finden, sowie auch einzelne Aroma- und/oder Riechstoffkomponenten in Frage.

10

Zur Erfindung gehört ferner ein Verfahren zur Anreicherung von Lebensmitteln mit Aromen oder zur Herstellung von parfümierten Bedarfsgegenständen, wie beispielsweise Waschmittel. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass den Lebensmitteln oder den Bedarfsgegenständen die oben beschriebenen eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe zugegeben werden.

15

Beispielsweise seien genannt: Aufgussbeuteltee, Instantsoßenpulver, Fertigsoße, pasteurisierte Getränke, Kaubonbons, Waffeln, Waschmittel.

20

Vorzugsweise werden die Lebensmittel bei oder nach der Zugabe der erfindungsgemäßen verkapselten Aroma- und/oder Riechstoffe auf eine Temperatur über dem Flockpunkt der modifizierten Cellulose erhitzt und dann abgekühlt.

25

Durch das besondere Freisetungsverhalten der erfindungsgemäßen Aromen können neue Qualitäten der Lebensmittel erzielt werden. So ist beispielsweise eine Erhitzung möglich, ohne dass ein zu starker Aromenverlust eintritt. Beim Abkühlen der Lebensmittel tritt umgekehrt die erwünschte und definierte Freisetzung der Aromen ein, die in ihrem Zeitverlauf durch die Art der Verkapselung gesteuert werden kann.

30

Da die verschiedenen Einzelaromakomponenten mit der gleichen Rate freigesetzt werden, und ihr Mengenverhältnis zueinander daher konstant bleibt, treten auch keine unerwünschten Verschiebungen des Aromaprofils ein.

Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen mit zugehörigen Figuren näher erläutert.

5

Figur 1 zeigt die Aromenfreisetzung eingekapselter Aromen mit und ohne Überzug aus modifizierter Cellulose.

Figur 2 zeigt die Freisetzung verschiedener Aromakomponenten.

10

Beispiel 1

Herstellung von Kapseln mit einer Freisetzungsrate von 50% pro Minute bei Temperaturen über 60°C

15

Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % niedrig viskoser Methylcellulose (Viskosität einer 2 %igen wässgen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

20

In einer Wirbelschichtapparatur des in EP 0 163 836 dargestellten Typs (mit den folgenden Merkmalen: Durchmesser Anströmboden: 225 mm, Sprühdüse: Zweistoffdüse, Sichtender Austrag: Zick-Zack-Sichter, Filter: internes Schlauchfilter) wurden Partikel, die ein eingekapseltes Modellaromengemisch (bestehend aus Ethylbutyrat : Limonen : Phenylethylalkohol, 1:1:1) enthalten, mit Methylcellulose überzogen.

25

Durch Anheben der Sichtgasmenge auf 20 kg/h bei 30°C wird kein Material ausgetragen, d.h. das Coaten findet im Batchbetrieb statt. Dazu werden als Bettvorlage 480 g Aromapartikel vorgelegt. Die Methylcellulose-Lösung wird bei einer Temperatur von 22°C in den Wirbelschichtgranulator gesprüht. Die Temperatur des Zerstäubungsgases beträgt 30°C. Zur Fluidisierung des Bettinhaltes wird Stickstoff in einer Menge von 120 kg/h eingeblasen. Die Eintrittstemperatur des Fluidisiergases beträgt 30

140°C. Die Temperatur des Abgases beträgt 81°C. Man erhält ein frei fließendes

Granulat. Die Feststoffpartikel sind rund. Die dünne, sehr gleichmäßige Methylcellulose-Beschichtung beträgt 5 Gew.% bezogen auf das Granulatgewicht.

Beispiel 2

5

Herstellung von Kapseln mit einer Freisetzungsrate von 10% pro Minute bei Temperaturen über 60°C

Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % einer niedrig viskosen Methylcellulose (Viskosität einer 2% igen wässrigen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

Das Aufbringen eines Überzuges von Methylcellulose auf Aromapartikel, die ein eingekapseltes Modellaromengemisch (bestehend aus Ethylbutyrat : Limonen : Phenylethylalkohol, 1:1:1) enthalten, erfolgt wie in Beispiel 1 es wird jedoch doppelt so viel Umhüllung aufgetragen. Dazu muss entsprechend länger beschichtet werden.

Die Methylcellulose-Beschichtung beträgt 10 Gew.% bezogen auf das Granulatgewicht.

20

Die Funktionsweise des Überzugsmaterials wird durch die Diagramme in den Figuren 1 und 2 erläutert. Figur 1 zeigt die Verzögerung der Aromenfreisetzung beim Aufbrühen mit heißem (kochendem) Wasser durch Überzug aus Methylcellulose (Herstellung der eingekapselten Aromen gemäß Beispiele 1 und 2).

25

Die Zeitachse auf der Abszisse erstreckt sich von 0 bis 600 Sekunden. Auf der linken Ordinate ist der Prozentsatz des freigesetzten Aromas (von 0 bis 100 %) aufgetragen, auf der rechten Ordinate kann die jeweilige Prozesstemperatur (von 0°C bis 100°C) über die dazugehörige abfallende Linie abgelesen werden.

30

Herkömmliche Aromapartikel ohne Umhüllung (durchgezogene, steil ansteigende Linie) zeigen eine schnelle Freisetzung der Aromen. Bereits nach einer Minute ist fast das gesamte Aroma freigesetzt.

5 Dagegen geben die erfindungsgemäßen eingekapselten Aromen ihren Inhalt bedeutend langsamer frei. Die Freisetzungsrates lässt sich dabei durch den Gehalt an Methylcellulose steuern. Sie ist bei einem Gehalt von 10 % Methylcellulose (gepunktete Kurve) wesentlich geringer als bei einem Gehalt von 5 % Methylcellulose (gestrichelte Kurve).

10 Figur 2 zeigt für denselben Prozess die Freisetzungskurven für zwei verschiedene Aromenkomponenten (gepunktete und durchgezogene Linien). Diese verlaufen annähernd deckungsgleich. D.h., dass die Komponenten mit der gleichen Rate freigesetzt werden, so dass eine unerwünschte Verschiebung des Geschmacksprofils nicht
15 eintritt.

Beispiel 3

Herstellung von Kapseln mit Erdbeeraroma

20 Es wird eine Lösung aus 2,0 Gew. % einer niedrig viskosen Methylcellulose (Viskosität einer 2% igen wässigen Lösung bei 20°C: 400 cP) in Wasser hergestellt. Der Flockpunkt dieser Methylcellulose liegt über 50°C.

25 Das Aufbringen eines Überzuges von Methylcellulose auf Aromapartikel, die ein eingekapseltes Erdbeeraroma enthalten, erfolgt in einer Wirbelschichtapparatur vom Typ GPCG 3 der Firma Glatt mit den folgenden Merkmalen :

Durchmesser Anströmboden : 150 mm,

Sprühdüse : Zweistoffdüse,

30 Filter : internes Schlauchfilter,

Eintrittstemperatur des Fluidisiergases : 100°C,

Ablufttemperatur : 60°C,
Zerstäubergastemperatur : 22°C,
Fluidisiergasmenge : 50 kg/h.

- 5 Die Methylcellulose-Beschichtung beträgt 10 Gew.% bezogen auf das Granulat-gewicht.

4. Anwendungsbeispiele

10

4.1. Tee in Aufgussbeuteln

15

Zu Tee in Beuteln werden Aromapartikel mit darin eingekapseltem Erdbeeraroma, die mit Methylcellulose-Überzug versehen sind, sowie Aromapartikel ohne Methylcellulose-Überzug, die das gleiche Erdbeeraroma enthalten, zugegeben.

Vorteile :

Nach Aufguss der aromatisierten Teebeutel erhält man

20

- sowohl einen starken sofortigen Aromaimpact, der geruchlich (orthonasal) und geschmacklich (retronasal) wahrgenommen wird,
- als auch eine gleichbleibende, von der Brühzeit unabhängige Aromatisierung (Intensität, Aromaprofil) des Getränks über eine Brühzeit von mehreren Minuten.

25

30

Die Verluste, die beim Aufgießen mit kochendem Wasser durch den Übergang der aus den ungecoateten Aromapartikel freigesetzten Aromastoffe in den Wasserdampf auftreten, werden sukzessive bei fortschreitendem Abkühlen des Tees durch all-mähliche und lineare Freisetzung des Aromas aus den gecoateten Aroma- oder Richestoffpartikeln ausgeglichen.

4.2. Instant-Soße

Ein Instant-Soßenpulver wird mit Weißwein-Aromagranulaten, die mit Methylcellulose überzogen sind, aromatisiert. Bei der Zubereitung wird die Soße mit Wasser im Topf mindestens 5 Minuten auf über Kochtemperatur erhitzt.

Vorteile :

Der Verlust flüchtiger Aromakomponenten während des Erhitzens wird reduziert. Volle Aromawirkung beim Verzehr.

4.3. Fertigsoße

Eine Nudelsoße wird mit Tomaten-Aromapartikeln, die mit Methylcellulose überzogen sind, aromatisiert. Zu Konservierungszwecken wird die Soße für 10 Minuten auf 80°C bis 100°C erhitzt und anschließend in der verschlossenen Verpackung abgekühlt.

Vorteile :

Der Verlust flüchtiger Aromakomponenten während des Erhitzens wird reduziert. Die vollständige Aromafreisetzung erfolgt erst beim Abkühlen der Soße im geschlossenen Gefäß.

4.4. Pasteurisiertes Getränk

Während dem Hitzebehandlungsschritt im Herstellungsprozess eines Erfrischungsgetränkes zur Haltbarmachung wird ein Granulat mit eingekapseltem Ethylbutyrat zudosiert, das mit einem Film aus Methylcellulose überzogen ist.

Vorteile :

Verbesserung des Aromaprofils durch Schutz des flüchtigen Ethylbutyrats beim Erhitzungsschritt und anschließende vollständige Freisetzung des Ethylbutyrats beim

Abkühlprozess im geschlossenen Gefäß. Der Überzug hinterlässt keinen Rückstand im Endgetränk.

4.5. Kaubonbon

5

Ein rot gefärbtes Aromagranulat mit darin eingekapseltem Himbeer-Aroma und Methylcellulose-Überzug wird vor dem Formen zu 1 % in die heiße (120°C) Kaubonbonmasse, die Saccharose, Wasser, Glucosesirup, Fett, Fondant, Gelatine, Zitronensäure und einen Emulgator enthält, dosiert, anschließend abgekühlt und belüftet.

10

Vorteile :

- Die Granulate lösen sich während des Herstellungsprozesses nicht auf, so dass ein optischer Effekt durch die auffälligen Granulate im Endprodukt realisiert werden kann.

15

- Es treten geringe Aromaverluste beim Verarbeitungsprozess auf

20

Das Aroma ist an wenigen Stellen lokalisiert in der Matrix vorhanden und migriert nicht. Dadurch wird ein besonderer sensorischer Effekt erreicht (Hot Spots). Die umgebende Kaubonbonmasse kann mit einem anderen flüssigen Aroma aromatisiert werden, womit ein sensorischer Doppeleffekt erzielt werden kann.

4.6. Waschmittel

25

Ein Granulat, das eine eingekapselte Riechstoffkombination (Maiglöckchen-Note) enthält, und das mit einem Überzug aus modifizierter Cellulose versehen ist, wird zur Parfümierung von Waschpulver eingesetzt.

Vorteil:

30

Die Parfümdosierung im Waschmittel kann reduziert werden. Der Verlust der Parfümierung beim Wäschewaschen durch Ausschwemmen mit dem Waschwasser wird

minimiert, da die Aromapartikel an der Wäschefaser haften. Das eingekapselte Parfüm wird insbesondere bei hohen Waschttemperaturen geschützt.

4.7 Eiswaffel

5

Ein gelb gefärbtes Aromagranulat mit darin eingekapseltem Citronen-Aroma und 5 %igem Methylcellulose-Überzug wird mit einer Dosierung von 2 Gew.% in eine Teigmasse zur Fertigung von Eiswaffeln gegeben. Diese Teigmasse besteht aus Wasser (45 %), Weizenmehl (35 %), Saccharose (15 %), Erdnussöl, Lecithin, Salz. Der
10 Teig mit den Aromagranulaten wird anschließend auf einem 250°C heißen Waffeleisen dünn ausgegossen und 1,5 Minuten lang ausgebacken. Danach werden die Waffeln zu Hörnchen aufgerollt.

Vorteile gegenüber ungecoatetem Aromagranulat:

15

Die Aromagranulate bleiben während des Backprozesses erhalten und es treten nur geringe Verluste des eingekapselten flüchtigen Citronenaromas auf. Das Aroma wird erst beim Verzehr mechanisch durch Kauen freigesetzt.

20

Durch die Lokalisierung des Aromas an einzelnen Stellen in der Waffel kann ein besonderer sensorischer Effekt erzielt werden.

Durch den Erhalt der auffällig gefärbten Granulate kann ein optischer Effekt erreicht werden.

Patentansprüche

1. 5 Einkapselte Aromen und/oder Riechstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus hydrophilen festen Partikeln bestehen, in denen die Aromen und/oder Riechstoffe eingeschlossen sind, und die mit modifizierter Cellulose umhüllt sind oder sie enthalten, wobei diese bei Temperaturerhöhung eine reversible Gelbildung aufweist.
2. 10 Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 50 Gew.-% modifizierte Cellulose enthalten.
3. Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 2 bis 20 Gew. % modifizierte Cellulose enthalten.
4. 15 Aromen und/oder Riechstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 10 Gew. % modifizierte Cellulose enthalten.
5. 20 Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als modifizierte Cellulose Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Ethylcellulose oder Gemische hiervon enthalten.
6. 25 Verfahren zur Herstellung von eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffen, bei welchem Aroma- oder Riechstoffpartikel mit einem Überzug versehen oder versetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass modifizierte Cellulose verwendet wird, bei welcher unter Temperaturerhöhung reversibel eine Gelbildung einsetzt.
7. 30 Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Aroma- und/oder Riechstoffpartikel durch Wirbelschichtsprühgranulation einer

wässigen Emulsion aus Aroma und/oder Riechstoffen und hydrophilen Trägern hergestellt werden.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Aroma und/oder Riechstoffpartikel in einer Wirbelschichtapparat-
apparat erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aroma und/oder Riechstoffpartikel mit modifizierter Cellulose versetzt werden.
- 10 10. Verfahren zur Anreicherung von Lebensmitteln mit Aromen und/oder Riechstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass den Lebensmitteln eingekapselte Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zugegeben werden.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lebensmittel bei oder nach Zugabe der eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe auf Temperaturen über dem Flockpunkt der modifizierten Cellulose erhitzt werden.
- 20 12. Verwendung der eingekapselten Aromen und/oder Riechstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Lebensmitteln oder Bedarfsgegenständen.
- 25 13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Teecaufgussbeuteln.
14. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Instantsoßenpulvern.
15. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Fertigsoßen.

16. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von pasteurisierten Getränken.
17. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Kaubonbons.
- 5 18. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Waschmitteln.
19. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Waffeln.

Fig. 1 Verzögerung der Aromafreisetzung beim Aufbrühen mit heißem Wasser durch Überzug aus Methylcellulose (Herstellung siehe Beispiel 1 und 2)

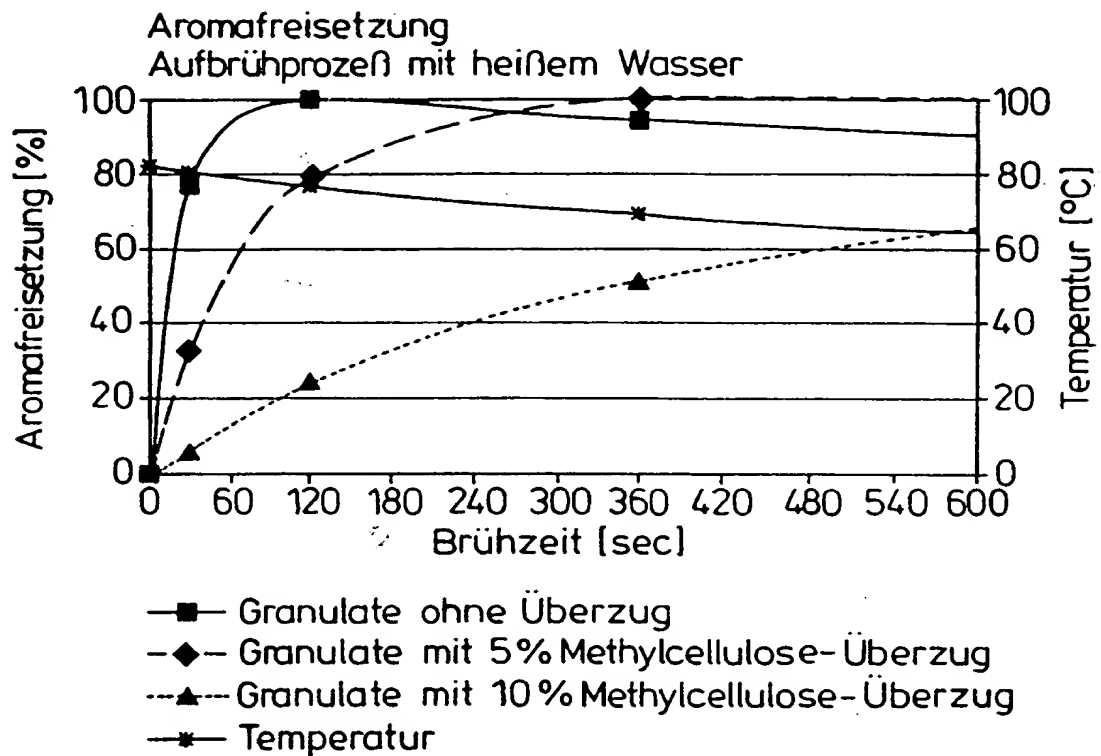
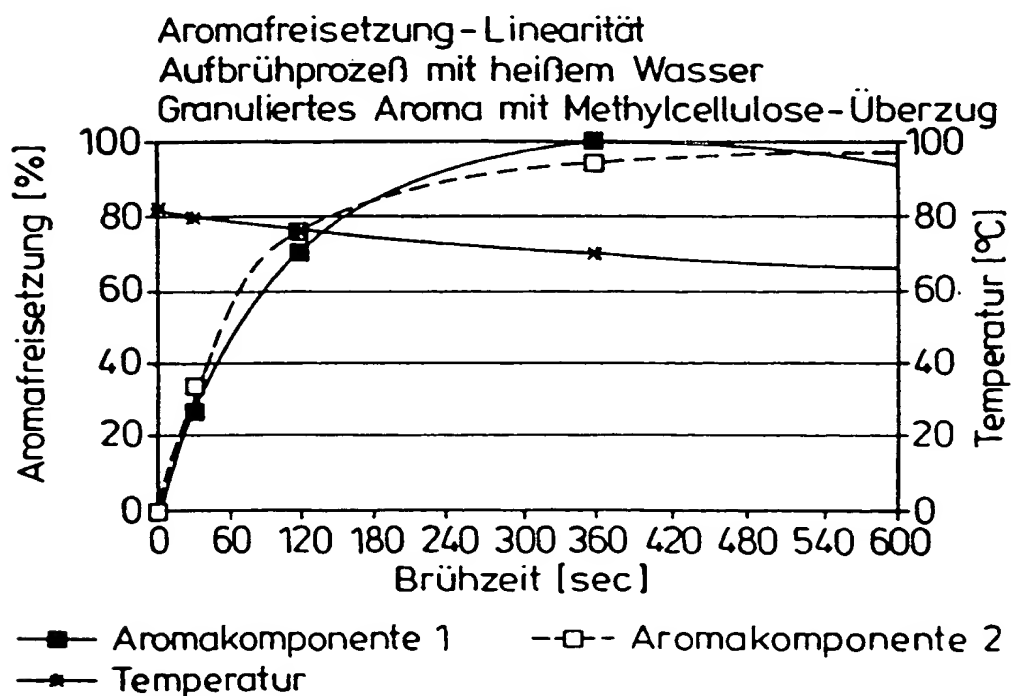


Fig. 2 Linearität der Aromafreisetzung in heißem Wasser; Aromaprofilerhalt



THIS PAGE BLANK (08770)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/06849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L1/22 A23F3/40 A23L1/40 A23L1/39 A23L2/56
A23G3/00 A21D13/08 C11D3/50 C11B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L A23F A23G A21D C11D C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 170 752 A (WARNER LAMBERT CO) 12 February 1986 (1986-02-12)	1-3, 5-10, 12, 17
A	page 4, line 29 - line 37 page 7, line 18 - line 37; claims	4
X	EP 0 067 595 A (WARNER LAMBERT CO) 22 December 1982 (1982-12-22) abstract; example I; table I page 7, line 5 - line 26; example I; table I	1, 5-10, 12, 17
X	EP 0 272 220 A (WARNER LAMBERT CO) 22 June 1988 (1988-06-22) abstract; example 1	1-6, 9, 10, 12, 17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/06849

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 11084 A (REDDING BRUCE K JR ; BUTCHER BRIAN (US); GARRISON WALTER S (US); SC) 9 July 1992 (1992-07-09) cited in the application	1,2,5,6, 9,10,12, 19
A	abstract; example 1; table 4	3,4
X	WO 97 13416 A (PORZIO MICHAEL A ; MADSEN MICHAEL G (US)) 17 April 1997 (1997-04-17)	1,5,6,9, 10,12
A	abstract; example 1	2-4
P,X	WO 98 49910 A (INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application page 5, line 10 - line 20 page 6, line 10 - line 16 page 7, line 3 - line 5; claim 1; examples 1,9	1,5-12
P,X	EP 0 937 496 A (UNILEVER) 25 August 1999 (1999-08-25) page 2, line 12 - line 19; claims 1,15	1,6,9-12
X	WO 98 27151 A (WARNER LAMBERT CO) 25 June 1998 (1998-06-25) claims 1,3,19; example 1	1,5,6, 10,12
A	EP 0 453 397 A (WARNER LAMBERT CO) 23 October 1991 (1991-10-23) claims	1-10,12, 17
A	WO 97 16078 A (GIVAUDAN ROURE INT) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application claim 1; examples 1,5,6	1,6-8, 10,12, 13,17
A	US 4 464 271 A (LINDAUER JEROME I ET AL) 7 August 1984 (1984-08-07) example IX	1-6,9, 12,18
A	O'CARROLL, P: "ENCAPSULATION" WORLD OF INGREDIENTS, 1996, pages 36-37, XP000869959 ARNHEM, NL the whole document	1,10, 12-16,19
T	HENDERSON A: "CELLULOSE ETHERS - THE ROLE OF THERMAL GELATION" GUMS AND STABILISERS SYMPOSIUM, XX, XX, page 265-275 XP000602971 the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Original Application No

PCT/EP 99/06849

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0170752	A	12-02-1986	US 4568560 A CA 1255162 A DE 3485183 A ZA 8409446 A	04-02-1986 06-06-1989 21-11-1991 31-07-1985
EP 0067595	A	22-12-1982	US 4384004 A AT 25566 T CA 1164732 A JP 57202268 A	17-05-1983 15-03-1987 03-04-1984 11-12-1982
EP 0272220	A	22-06-1988	US 4824681 A AU 599437 B AU 8138987 A JP 63167747 A PT 86414 A,B ZA 8709003 A	25-04-1989 19-07-1990 23-06-1988 11-07-1988 01-01-1988 13-06-1988
WO 9211084	A	09-07-1992	AU 1241192 A CN 1066765 A MX 9102619 A	22-07-1992 09-12-1992 01-06-1992
WO 9713416	A	17-04-1997	AU 7261296 A	30-04-1997
WO 9849910	A	12-11-1998	NL 1005948 C NL 1007696 C AU 7351198 A	09-11-1998 03-11-1998 27-11-1998
EP 0937496	A	25-08-1999	NONE	
WO 9827151	A	25-06-1998	FR 2757173 A AU 5371498 A EP 0946637 A	19-06-1998 15-07-1998 06-10-1999
EP 0453397	A	23-10-1991	US 5004595 A AU 7401191 A CA 2039247 A,C CN 1055285 A DE 69106764 D DE 69106764 T DK 453397 T ES 2067195 T GR 3015813 T JP 4222558 A MX 166660 B NO 911260 A PH 27497 A PT 97155 A	02-04-1991 03-10-1991 01-10-1991 16-10-1991 02-03-1995 18-05-1995 06-06-1995 16-03-1995 31-07-1995 12-08-1992 26-01-1993 01-10-1991 23-07-1993 29-11-1991
WO 9716078	A	09-05-1997	EP 0859554 A	26-08-1998
US 4464271	A	07-08-1984	US 4428869 A US 4446032 A	31-01-1984 01-05-1984

THIS PAGE BLANK (08/70)